

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>A61K 7/06, 7/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/46210</b> <b>(43) Date de publication internationale: 11 décembre 1997 (11.12.97)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR97/01007 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 6 juin 1997 (06.06.97) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 96/07192 7 juin 1996 (07.06.96) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement):</b> DECOSTER, Sandrine [FR/FR]; 107, avenue d'Enghien, F-93800 Epinay sur Seine (FR). <b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title: DETERGENT COSMETIC COMPOSITIONS FOR HAIR CARE AND UTILISATION THEREOF</b> <b>(54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES DETERGENTES A USAGE CAPILLAIRE ET UTILISATION</b> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention discloses novel detergent and conditioning hair care compositions comprising, in a cosmetically acceptable medium, (A) a washing base and (B) a conditioning system comprising at least one cationic polymer and a mixture of at least one amine silicone and of at least one grafted silicone polymer comprising one polysiloxane portion and one portion constituted by one non-silicone-modified organic chain, one of the two portions constituting the primary polymer chain, the other being grafted on the primary chain. These compositions have improved hairstyling effect. The invention is useful for hair washing, care and styling.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne de nouvelles compositions capillaires détergentes et conditionnantes comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, (A) une base lavante et (B) un système conditionneur comprenant au moins un polymère cationique et un mélange d'au moins une silicone aminée et d'au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère, l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale. Ces compositions possèdent un effet coiffant amélioré. Application au nettoyage, au soin et au coiffage des cheveux.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Belarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## COMPOSITIONS COSMETIQUES DETERGENTES A USAGE CAPILLAIRE ET UTILISATION

5 La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à propriétés améliorées destinées simultanément au nettoyage, au conditionnement et au coiffage des cheveux, et comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une base lavante constituée de tensioactifs à  
10 pouvoir détergent dans laquelle sont également présents à titre d'agents conditionneurs, des polymères cationiques en association avec des silicones particulières. L'invention concerne aussi l'utilisation desdites compositions dans l'application cosmétique susmentionnée.

15 Pour le nettoyage et/ou le lavage des cheveux, l'utilisation de compositions capillaires détergentes (ou shampooings) à base essentiellement d'agents tensio-actifs classiques de type notamment anioniques, non-ioniques et/ou amphothères, mais plus particulièrement de type anioniques, est courante. Ces compositions sont appliquées sur cheveux mouillés et la mousse générée par  
20 massage ou friction avec les mains permet, après rinçage à l'eau, l'élimination des diverses salissures initialement présentes sur les cheveux.

Ces compositions de base possèdent certes un bon pouvoir lavant, mais les propriétés cosmétiques intrinsèques qui leur sont attachées restent toutefois  
25 assez faibles, notamment en raison du fait que le caractère relativement agressif d'un tel traitement de nettoyage peut entraîner à la longue sur la fibre capillaire des dommages plus ou moins marqués liés en particulier à l'élimination progressive des lipides ou protéines contenues dans ou à la surface de cette dernière.

30 Aussi, pour améliorer les propriétés cosmétiques des compositions détergentes ci-dessus, et plus particulièrement de celles qui sont appelées à être appliquées sur des cheveux sensibilisés (i.e. des cheveux qui se trouvent abimés ou fragilisés notamment sous l'action chimique des agents atmosphériques et/ou de  
35 traitements capillaires tels que permanentes, teintures ou décolorations), il est maintenant usuel d'introduire dans ces dernières des agents cosmétiques complémentaires dits agents conditionneurs destinés principalement à réparer ou limiter les effets néfastes ou indésirables induits par les différents traitements ou agressions que subissent, de manière plus ou moins répétés, les fibres  
40 capillaires. Ces agents conditionneurs peuvent bien entendu également améliorer le comportement cosmétique des cheveux naturels.

Les agents conditionneurs les plus couramment utilisés à ce jour dans des shampooings sont les polymères cationiques, qui confèrent en effet aux cheveux  
45 lavés, secs ou mouillés, une facilité de démêlage, une douceur et un lissage nettement accrus par rapport à ce qui peut être obtenu avec les compositions nettoyantes correspondantes qui en sont exemptes.

Par ailleurs, depuis quelque temps, on cherche à obtenir des shampoings conditionneurs qui soient capables d'apporter aux cheveux lavés non seulement les propriétés cosmétiques mentionnées ci-avant mais aussi, à un degré plus ou moins poussé, des propriétés de coiffage, de volume, de mise en forme et de tenue. Ces derniers shampoings lavants à propriétés cosmétiques générales améliorées sont souvent dénommés, par simplicité, "shampoings à effets coiffants", expression qui sera d'ailleurs reprise dans la suite de l'exposé.

Toutefois, et malgré les progrès réalisés récemment dans le domaine des shampoings à effets coiffants à base de polymères cationiques, ces derniers ne donnent pas vraiment complètement satisfaction, de sorte qu'un fort besoin existe encore actuellement quant à pouvoir disposer de nouveaux produits présentant, au niveau de l'une ou de plusieurs des propriétés cosmétiques évoqués ci-avant, de meilleures performances.

La présente invention vise à la satisfaction d'un tel besoin.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'en utilisant (A) une base lavante et (B) un système conditionneur comprenant au moins un polymère cationique et au moins un mélange de silicones particulières convenablement sélectionnées, tels que définis ci-après, il est possible d'obtenir des compositions détergentes présentant d'excellentes propriétés cosmétiques, en particulier en particulier la facilité de coiffage, le maintien, la nervosité et le volume des cheveux traités et ceci tout en conservant leur bon pouvoir lavant intrinsèque.

Toutes ces découvertes sont à la base de la présente invention.

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions capillaires détergentes et conditionnantes comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, (A) une base lavante et (B) un système conditionneur comprenant au moins un polymère cationique et un mélange d'au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère, l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale et au moins une silicone aminée.

L'invention a également pour objet l'utilisation en cosmétique des compositions ci-dessus pour le nettoyage, le conditionnement et/ou le coiffage des cheveux.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description qui va suivre ainsi que des exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustrer.

Comme indiqué précédemment, les constituants essentiels rentrant dans la composition des produits capillaires de l'invention sont (A) une base lavante, (B) un système conditionneur comprenant (i) le ou les polymères cationiques, et (ii)

un mélange d'au moins un polymère siliconé greffé et d'au moins une silicone aminée.

#### A-BASE LAVANTE :

5

Les compositions conformes à l'invention comprennent nécessairement une base lavante, généralement aqueuse.

10

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

15

La quantité minimale de base lavante est celle juste suffisante pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant, et des quantités trop importantes de base lavante n'apportent pas vraiment d'avantages supplémentaires.

20

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 10 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

25

#### (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

30

Ainsi, à titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates,

35

alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique,

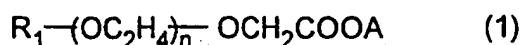
40

ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi

45

que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges. Les tensioactifs anioniques du type acides ou sels d'éthers carboxyliques polyoxyalkylénés sont en particulier ceux qui répondent à la formule (1) suivante :

5



dans laquelle :

10  $R_1$  désigne un groupement alkyle ou alkaryle, et  $n$  est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) pouvant varier de 2 à 24 et de préférence de 3 à 10, le radical alkyle ayant entre 6 et 20 atomes de carbone environ, et aryle désignant de préférence phényle,

15  $A$  désigne  $H$ , ammonium,  $Na$ ,  $K$ ,  $Li$ ,  $Mg$  ou un reste monoéthanolamine ou triéthanolamine. On peut également utiliser des mélanges de composés de formule (1) en particulier des mélanges dans lesquels les groupements  $R_1$  sont différents.

20 Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser les sels d'alkylsulfates et les sels d'alkyléthersulfates

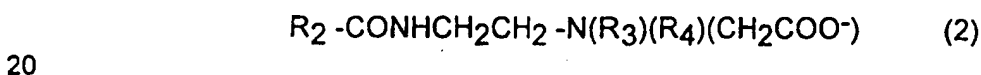
(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

25 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par  
30 exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde  
35 d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés  
40 ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ( $C_{10} - C_{14}$ ) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant  
45 particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

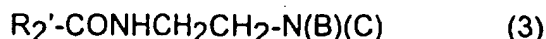
Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX', C représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub> -Y', avec z = 1 ou 2, X' désigne le groupement -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH ou un atome d'hydrogène Y' désigne -COOH ou le radical -CH<sub>2</sub> - CHOH - SO<sub>3</sub>H

R<sub>2</sub>' désigne un radical alkyle d'un acide R<sub>g</sub> -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub>, un radical alkyle en C<sub>17</sub> et sa forme iso, un radical C<sub>17</sub> insaturé.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

On notera que les tensioactifs cationiques, dont l'utilisation n'est pas exclue, ne constituent pas des tensioactifs préférés pour la mise en oeuvre de la présente invention.

5 B- SYSTEME CONDITIONNEUR

(i) Polymère(s) cationique(s) :

10 Les compositions conformes à l'invention comprennent en outre nécessairement un polymère cationique.

15 Les agents conditionneurs de type polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

20 De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

25 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

30 Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire en nombre comprise entre 500 et  $5 \cdot 10^6$  environ, et de préférence comprise entre  $10^3$  et  $3 \cdot 10^6$  environ.

35 Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les protéines (ou hydrolysats de protéines) quaternisées et les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus.

40 Les protéines ou hydrolysats de protéines quaternisés sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaire. Leur masse moléculaire peut varier par exemple de 1 500 à 10 000, et en particulier de 2 000 à 5 000 environ.

Parmi ces composés, on peut citer notamment :

45 - les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Quat-Pro E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate" ;

- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium et de triméthylstéarylammonium, vendus sous la

dénomination de "Quat-Pro S" par la Société Maybrook et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" ;

- les hydrolysats de protéines animales portant des groupements triméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Crotein BTA" par la Société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein" ;

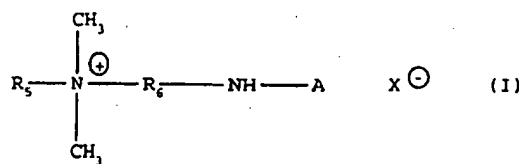
- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaire comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le "Croquat L" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C<sub>12</sub> ;
- le "Croquat M" dont les groupements ammonium quaternaires comportent des groupements alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> ;
- le "Croquat S" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C<sub>18</sub> ;
- le "Crotein Q" dont les groupements ammonium quaternaires comportent au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces différents produits sont vendus par la Société Croda.

D'autres protéines ou hydrolysats quaternisés sont par exemple ceux répondant à la formule :



- dans laquelle X<sup>-</sup> est un anion d'un acide organique ou minéral, A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène, R<sub>5</sub> désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, R<sub>6</sub> représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société Inolex, sous la dénomination "Lexein QX 3000", appelé dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagent Hydrolysate".

- On peut encore citer les protéines végétales quaternisées telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja : comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la Société Croda sous les dénominations "Hydrotritium WQ ou QM", appelées dans le dictionnaire CTFA "Cocodimonium

Hydrolysed wheat protein", "Hydrotriticum QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Laurdimonium hydrolysed wheat protein", ou encore "Hydrotriticum QS", appelée dans le dictionnaire CTFA "Steardimonium hydrolysed wheat protein".

- 5 Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :
- 10 (1) Les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "Gafquat" par la Société ISP, comme par exemple Gafquat 734, 755 ou HS100 ou bien le produit dénommé "Copolymère 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.
- 15 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces
- 20 polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.
- 25 (3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-
- 30 diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

- 35 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.
- 40

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

- 45 (5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles

aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

5 (6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-haloalohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure  
10 d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-haloalohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polymaoamide  
15 ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

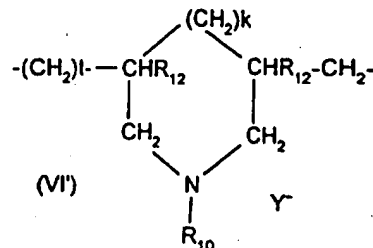
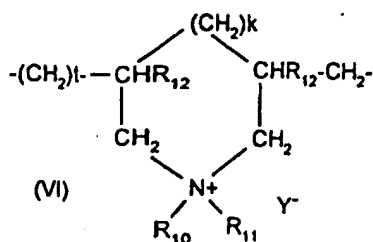
(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de  
20 polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits  
25 dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la  
30 dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine  
comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine  
secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les  
35 acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d' épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 :  
40 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la  
dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la  
dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas  
45 du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

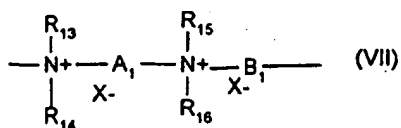
(9) les cyclohomopolymères de méthyl diallyl amine ou de diméthyl diallyl ammonium tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VI) ou (VI') :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R<sub>12</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur ou R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub> peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y<sup>-</sup> est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Merck.

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R<sub>17</sub>-D ou -CO-NH-R<sub>17</sub>-D où R<sub>17</sub> est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

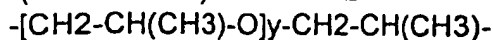
A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X<sup>-</sup> désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A1, R13 et R15 peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CO-D-OC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S-S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ;

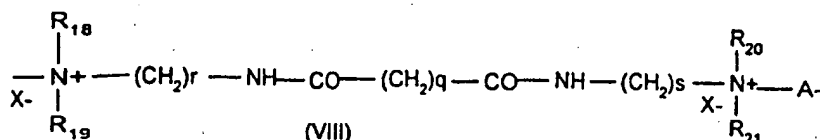
d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- ;

De préférence, X<sup>-</sup> est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

(11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (VIII):



**formule dans laquelle :**

5 R18, R19, R20 et R21, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle,  $\beta$ -hydroxyéthyle,  $\beta$ -hydroxypropyle ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ .

où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R18, R19, R20 et R21 ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

10 r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6.

$q$  est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34.

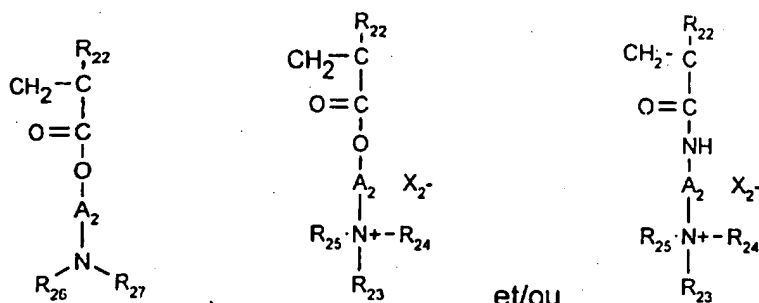
X désigne un atome d'halogène.

15 A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

20 On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

(12) les homopolymères ou copolymères dérivés des acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs :



dans lesquels les groupements R22 désignent indépendamment H ou CH3.

les groupements A1 désignent indépendamment un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

les groupements R23, R24, R25, identiques ou différents, désignant indépendamment un groupe alcoyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,

35 les groupements R26 et R27 représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone.

$X_2^-$  désigne un anion, par exemple méthosulfate ou halogénure, tel que chlorure ou bromure.

- Le ou les comonomères utilisables dans la préparation des copolymères correspondants appartiennent à la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués à l'azote par des alcoyle inférieurs, des esters d'alcoyles, des acides acrylique ou méthacrylique, la vinylpyrrolidone ou des esters vinyliques.
- 5 (13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F..
- (14) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.
- 15 (15) Les polymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus
- 20 particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère
- 25 réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de « SALCARE SC 95 » par la Société ALLIED COLLOIDS.
- 30 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.
- 35 Selon l'invention, on peut utiliser plus particulièrement les polymères choisis parmi le Mirapol, le composé de formule (VII) dans laquelle R13, R14, R15 et R16 représentent le radical méthyle, A1 représente le radical de formule  $-(CH_2)_3-$  et B1 représente le radical de formule  $-(CH_2)_6-$  et  $X^-$  représente l'anion chlorure (nommé ultérieurement Mexomère PO) et le composé de formule (VII) dans
- 40 laquelle R13 et R14 représentent le radical éthyle, R15 et R16 représentent le radical méthyle, A1 et B1 représentent le radical de formule  $-(CH_2)_3-$  et  $X^-$  représente l'anion bromure (nommé ultérieurement Mexomère PAK).
- 45

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères, en particulier les copolymères du chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide, vendus sous les dénominations « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la Société MERCK, les polysaccharides cationiques et plus particulièrement la gomme de guar modifiée par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium vendue sous la dénomination « JAGUAR C13S » par la Société MEYHALL.

Selon l'invention, le ou les polymères cationiques peuvent représenter de 0,001 % à 10 % en poids, de préférence de 0,005 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,01 % à 3 % en poids, du poids total de la composition finale.

#### (ii)- Mélange de silicones

Selon une caractéristique essentielle des compositions capillaires détergentes conformes à l'invention, ces dernières contiennent en outre un mélange d'au moins un silicone spécifique de type polymères siliconés greffés et d'au moins une silicone aminée (différente de la précédente).

#### (1) Polymères siliconés greffés

Selon une caractéristique essentielle des compositions capillaires détergentes conformes à l'invention, ces dernières contiennent en outre au moins un polymère siliconé greffé.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention sont choisis préférentiellement parmi les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.

Dans tout ce qui suit ou qui précède, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acceptation générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\text{Si-O-Si}$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les

halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

10

Dans ce qui suit, on entend désigner par «macromère polysiloxane», en conformité avec l'acceptation générale, tout monomère contenant dans sa structure une chaîne polymère du type polysiloxane.

15 Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention sont constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un  
20 macromère polysiloxane.

Les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables  
25 par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane conformes à la présente invention peuvent être  
30 obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) un macromère polysiloxane de départ correctement fonctionnalisée sur la chaîne polysiloxanique et (ii) un ou plusieurs composés organiques non-siliconés, eux-mêmes correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de  
35 venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement vinylique porté sur une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.

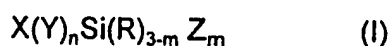
40

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0412704, EP-A-  
45 0412707, EP-A-0640105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes

fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Une famille particulière de polymères siliconés greffés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés comprenant :

- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère(A) lipophile de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A)
- c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

- X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;
- Y désigne un groupe de liaison divalent ;
- R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;
- Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;
- n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

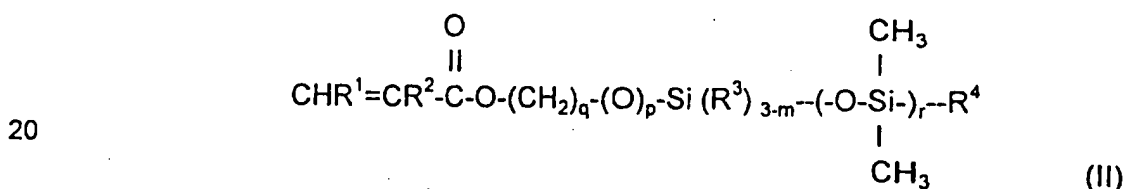
Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0412704, EP-A-0412707, EP-A-0640105. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.

On peut citer comme exemples de monomères lipophiles (A), les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinytoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydro-perfluoroalcanol ou de ses homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroxydofluoroalcanol ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcool ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool fluoroalkylique ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéther d'alcool ; ou leurs mélanges.

Les monomères (A) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

On peut citer comme exemples de monomères polaires (B), l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique  
 5 et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinylcaprolactame ou leurs mélanges. Les monomères (B) préférentiels sont  
 10 choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

Les macromères polysiloxane (C) de formule (I) préférentiels sont choisis parmi  
 15 ceux répondant à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

25  $\text{R}^1$  est hydrogène ou  $-\text{COOH}$  (de préférence hydrogène) ;

$\text{R}^2$  est hydrogène, méthyle ou  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  (de préférence méthyle) ;

30  $\text{R}^3$  est alkyle, alcoxy ou alkylamino en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , aryle en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

$\text{R}^4$  est alkyle, alcoxy ou alkylamino en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , aryle en  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

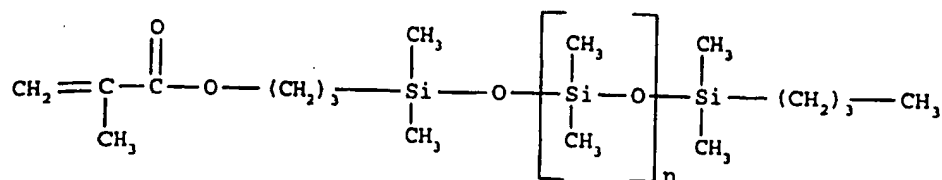
q est un entier de 2 à 6 (de préférence 3) ;

35 p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

40 m est un entier allant de 1 à 3 (de préférence 1) ;

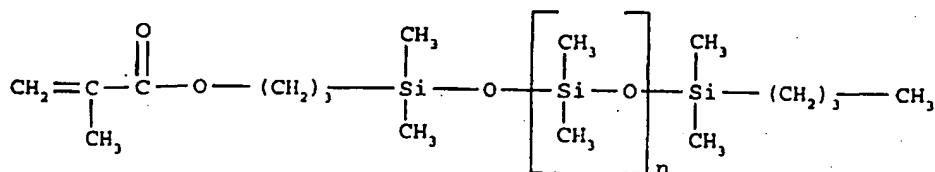
On utilise plus particulièrement les macromères polysiloxanes de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

- 5 Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- 10 a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
b) 20% en poids d'acide acrylique ;  
c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :

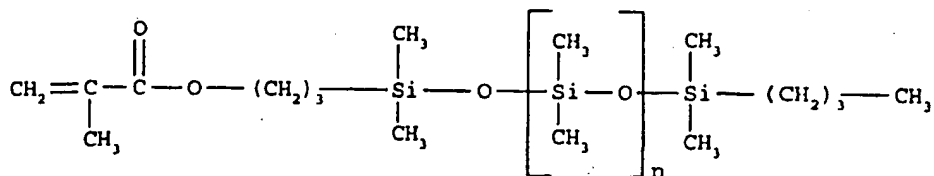


15

avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 20 Un autre mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- 25 a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;  
b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



- 30 avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 35 Une autre famille particulière de polymères siliconés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés susceptibles d'être obtenus par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane

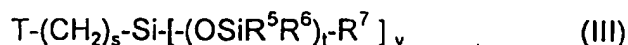
ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

5

Ces polymères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans la demande de brevet WO 95/00578.

10 Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène tels que propylène, styrène, alkylstyrène, butylène, butadiène, les (méth)acrylates, les esters de vinyle ou équivalents, comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de  
15 monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction ester tels que les esters de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction  
20 isocyanate.

Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les  
25 alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires et plus particulièrement parmi ceux répondant à la formule générale (III):



30 dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH<sub>2</sub>, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R', indépendamment, désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 5.000 à 300.000,  
35 plus préférentiellement de 8.000 à 200.000 et plus particulièrement de 9.000 à 40.000.

Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés  
40 comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane (≡Si-O-)<sub>n</sub>) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

45 Les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un

ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la  
5 réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $\equiv\text{Si-H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ , ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $-\text{SH}$  avec ces mêmes groupements vinyliques.

Des exemples de polymères à squelette polysiloxanique greffé par des  
10 monomères organiques non-siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0582152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

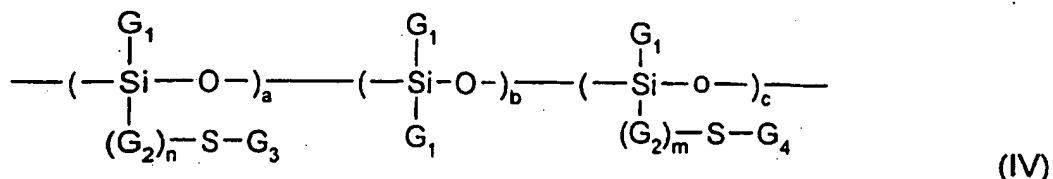
15 Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique  
20 anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente,  
25 en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les acides  
30 carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels  
35 d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniaque,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

40 Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  et plus particulièrement en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ . Les  
45 monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyl, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le

(méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

- 5 Une famille de polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés convenant particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



10

- dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

20

De préférence, le motif de formule (IV) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

25

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;

30

- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$ , de préférence un radical propylène ;

-  $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;

35

-  $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle( $C_1$ - $C_{10}$ ), de préférence le (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

40

Des exemples de polymères siliconés greffés répondant à la formule (IV) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés répondant à la formule (IV) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

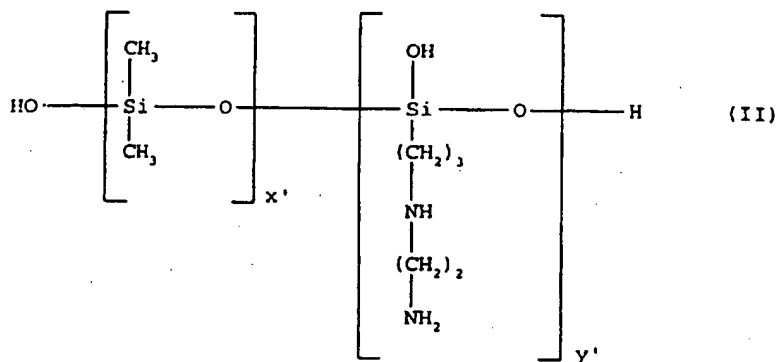
De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

Les polymères greffés siliconés de l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

### (2)- Silicone(s) aminée(s)

Selon l'invention, on désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire. On peut ainsi citer :

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 environ ;

(b) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



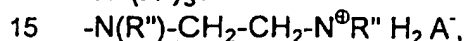
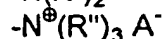
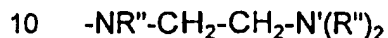
dans laquelle :

G est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , par exemple méthyle,  
a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

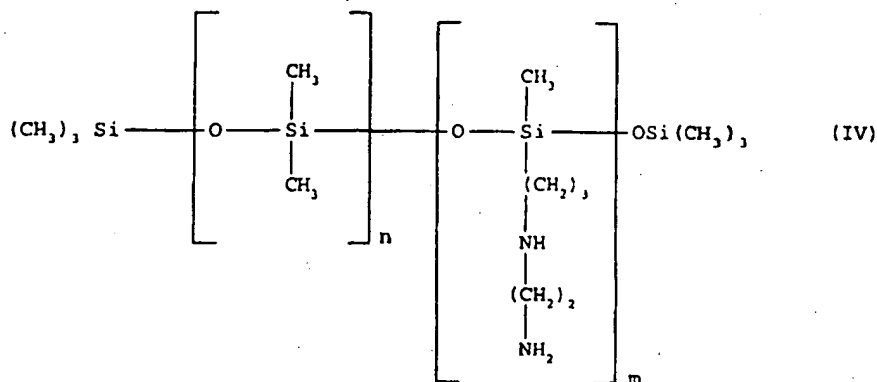
m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

R' est un radical monovalent de formule  $-C_qH_{2q}L$  dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :



dans lesquels R'' peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A<sup>-</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

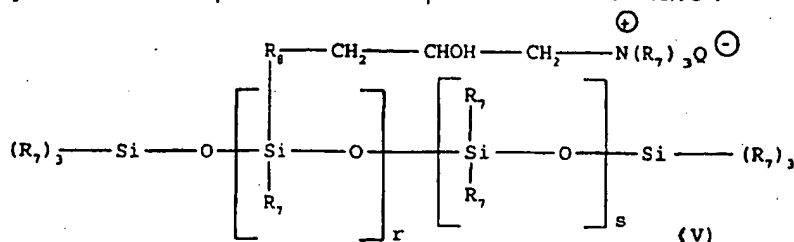
Un produit correspondant à cette définition est le polymère dénommé "triméthylsilylamodiméthicone", répondant à la formule :



dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (Cf formule III).

De tels polymères sont décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-95238.

(c) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



dans laquelle

5  $R_7$  représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{18}$ , par exemple méthyle ;

$R_8$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  ;

$Q^-$  est un ion halogénure, notamment chlorure ;

10  $r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

$s$  représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US 4 185 087.

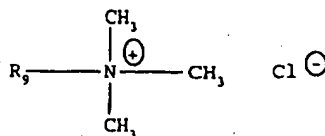
15

Un polymère entrant dans cette classe est le polymère vendu par la Société Union Carbide sous la dénomination "Ucar Silicone ALE 563.

20

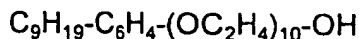
Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques et/ou non ioniques. On peut utiliser par exemple le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 929" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique comprenant un mélange de produits répondant à la formule :

25



30

dans lequel  $R_9$  désigne des radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif, en association avec un agent de surface non ionique de formule :



35

connu sous la dénomination "Nonoxynol 10".

On peut également utiliser par exemple le produit vendu sous la dénomination "Emulsion Cationique DC 939" par la Société Dow Corning qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique le chlorure de triméthyl cétyl ammonium en association avec un agent de surface non ionique le tridécéth-12.

40

Un autre produit commercial utilisable selon l'invention est le produit vendu sous la dénomination "Dow Corning Q2 7224" par la Société Dow Corning comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV), un agent de surface non ionique de formule :  $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  où  $n = 40$

45

dénommé encore octoxynol-40,

un autre agent de surface non ionique de formule :  $C_{12}H_{25}-(OCH_2-CH_2)_n-OH$  où  $n = 6$  encore dénommé isolaureth-6, et du glycol.

- 5 Les compositions capillaires conformes à l'invention renferment les silicones aminées définies ci-dessus à des teneurs pondérales qui peuvent être comprises entre 0,05 % et 10 %, de préférence entre 0,1 % et 5 % et encore plus préférentiellement entre 0,2 % et 3%, par rapport au poids total de la composition.
- 10 Le véhicule, ou support, des compositions détergentes selon l'invention est de préférence de l'eau ou une solution hydroalcoolique d'un alcool inférieur tel que éthanol, isopropanol ou butanol.
- 15 Les compositions détergentes selon l'invention présentent un pH final généralement compris entre 3 et 10. De préférence, ce pH est compris entre 5,5 et 8. L'ajustement du pH à la valeur désirée peut se faire classiquement par ajout d'une base (organique ou minérale) dans la composition, par exemple de l'ammoniaque ou une (poly)amine primaire, secondaire ou tertiaire comme la
- 20 monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine ou la propanediamine-1,3, ou encore par ajout d'un acide, de préférence un acide carboxylique tel que par exemple l'acide citrique.
- 25 Les compositions détergentes selon l'invention peuvent bien entendu contenir en outre tous les adjuvants usuels rencontrés dans le domaine des shampoings, comme par exemple des parfums, des agents conservateurs, des sequestrants, des épaississants, des adoucissants, des modificateurs de mousse, des colorants, des agents nacrants, des agents hydratants, des agents anti-pelliculaires ou anti-séborrhéiques, des vitamines, des filtres solaires et autres.
- 30 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association ternaire (base lavante + polymère cationique + deux silicones spécifiques) conforme à l'invention ne
- 35 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- 40 Ces compositions peuvent se présenter sous la forme de liquides plus ou moins épaissis, de crèmes ou de gel et elles conviennent principalement au lavage, au soin et/ou le coiffage des cheveux. Elles peuvent aussi se présenter sous la forme de lotions à rincer.
- 45 Lorsque les compositions conformes à l'invention sont mises en oeuvre comme des shampoings classiques, elles sont simplement appliquées sur cheveux mouillés et la mousse générée par massage ou friction avec les mains est ensuite éliminée, après un éventuel temps de pause, par rinçage à l'eau, l'opération pouvant être répétée une ou plusieurs fois.

L'invention a également pour objet un procédé de lavage et de conditionnement des fibres kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur lesdites fibres mouillées une quantité efficace d'une composition telle que définie ci-dessus, puis à effectuer un rinçage à l'eau après un éventuel temps de pause.

Comme indiqué précédemment, les compositions conformes à l'invention confèrent aux cheveux, après rinçage, un remarquable effet coiffant qui se manifeste notamment par une facilité de coiffage et de maintien, ainsi qu'un apport de volume et de légèreté, nettement améliorés.

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

### EXEMPLE 1

On a réalisé deux compositions de shampooing, l'une conforme à l'invention (composition A) et l'autre comparative (composition B) :

	A Invention	B Comparatif
- Lauryléthersulfate de sodium (C12/C14 à 70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 28% de MA (MA = matière active)	14 gMA	14 gMA
- Cocoylbétaïne à 32% MA(*)	3,2 gMA	3,2 gMA
- Polymère cationique (**)	0,1 g	0,1 g
- Silicone aminée (***)	1,05 gMA	—
- Polymère silicone greffé (****)	2 gMA	2 gMA
- Mélange de 1-hexadécyloxy octadodécanol et d'alcool cétylique	2,5 g	2,5 g
- Monoisopropanolamide d'acides de coprah	0,6 g	0,6 g
- Acide citrique qs pH	5,2	5,2
- Eau déminéralisée qs	100 g	100 g

(\*) DEHYTON AB 30 de HENKEL

(\*\*) : gomme de guar modifiée par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium vendue sous la dénomination JAGUAR C13 S par la société RHONE POULENC

- 5 (\*\*\*) : Amodiméthicone vendue en émulsion cationique à 35% de matière active sous la dénomination FLUID DC 939 par la société DOW CORNING

- 10 (\*\*\*\*) : Polydiméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl thio 3 acide polyméthacrylique / polyméthacrylate d'isobutyle / acide méthacrylique, préneutralisé à l'ammoniaque et vendu en solution aqueuse à 10% de matière active sous la dénomination de VS 80 par la Société 3M.

15 On effectue un shampoing en appliquant environ 12 g de la composition A sur des cheveux préalablement mouillés. On fait mousser le shampoing puis on rince abondamment à l'eau.

On procède selon le même mode opératoire que ci-dessus avec la composition comparative B.

20 Un panel d'experts évalue le démêlage des cheveux mouillés, le démêlage des cheveux séchés, la facilité de mise en forme, la douceur, le volume, la nervosité et le lissage des cheveux séchés.

25 Tous les experts indiquent une amélioration nette de ces propriétés pour les cheveux traités avec la composition A selon l'invention.

De plus, le séchage des cheveux traités avec la composition A est plus rapide.

## 30 EXEMPLE 2

On a préparé un shampoing de composition suivante :

- Lauryléthersulfate de sodium (C12/C14 à 70/30) à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène en solution aqueuse à 28% de MA	14 gMA
- Cocoylbétaïne à 32% MA(*)	3,2 gMA
- Polymère cationique (**)	0,1 g
- Silicone aminée (***)	1,05 gMA
- Polymère silicone greffé (****)	0,5 gMA
- Mélange de 1-hexadécyloxy octadodécanol et d'alcool cétylique	2,5 g

- Monoisopropanolamide d'acides de coprah	0,6 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	0,125 g
- Acide citrique qs pH	5,2
- Eau déminéralisée qs	100 g

(\*) DEHYTON AB 30 de HENKEL

5 (\*\*): gomme de guar modifiée par du chlorure de 2,3-époxypropyl triméthylammonium vendue sous la dénomination JAGUAR C13 S par la société RHONE POULENC

10 (\*\*\*): Amodiméthicone vendue en émulsion cationique à 35% de matière active sous la dénomination FLUID DC 939 par la société DOW CORNING

(\*\*\*\*): Copolymère d'acide acrylique (20% en poids), d'acrylate de tertibutyle (60% en poids) et de méthacrylate de polydiméthylsiloxane (20% en poids).

## REVENDEICATIONS

1. Composition capillaire détergente et conditionnante, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, (A) une base lavante et (B) un système conditionneur comprenant au moins un polymère cationique et un mélange d'au moins une silicone aminée et d'au moins un polymère siliconé greffé comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère, l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi dans le groupe constitué par les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés et leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette organique non-siliconé, constitué d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé sont choisis dans le groupe constitué par des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation, des monomères à ouverture de cycle.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé comprenant :
- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité à insaturation éthylénique de faible polarité, polymérisable par voie radicalaire ;
  - b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A)
  - c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :
- $$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m \quad (I)$$
- où :
- X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;
  - Y désigne un groupe de liaison divalent ;
  - R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ;
  - Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

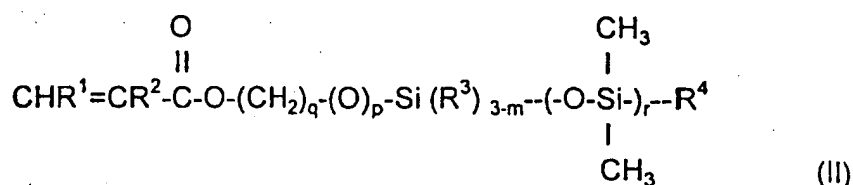
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanol ou de ses homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydrodofluoroalcanol ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcool ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcools fluoroalkyliques ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéthers d'alcools ; ou leurs mélanges.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ; le 2-(butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinylcaprolactame ou leurs mélanges.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone, et leurs mélanges.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

R<sup>1</sup> est hydrogène ou -COOH ;

R<sup>2</sup> est hydrogène, méthyle ou -CH<sub>2</sub>COOH ;

R<sup>3</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle ;

5 R<sup>4</sup> est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou hydroxyle ;

q est un entier de 2 à 6 ;

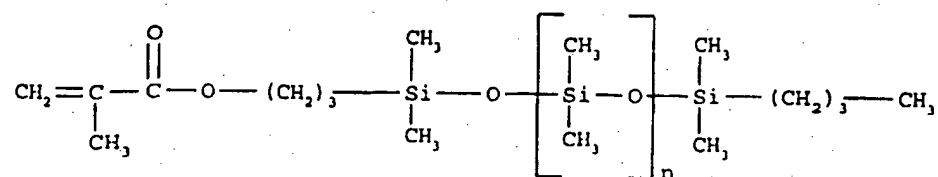
p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3 ;

10

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante :



15 avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

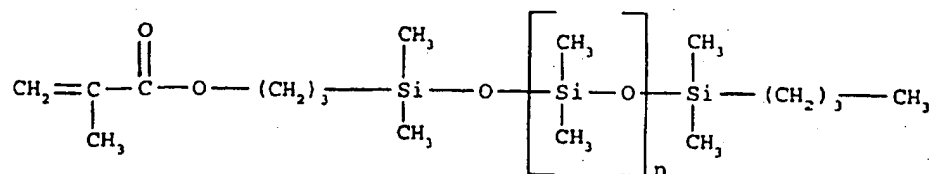
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

20

a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 20% en poids d'acide acrylique ;

c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



25

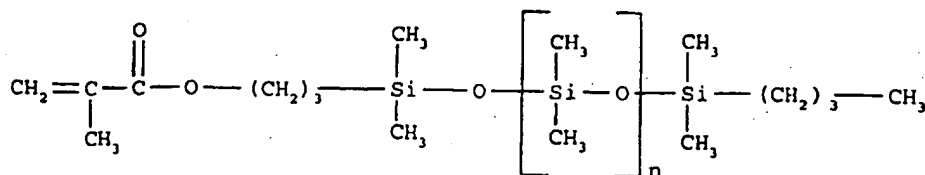
avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

30

a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

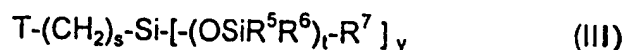
b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



35

avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- 5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisée par le fait que le polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10.000 à 2.000.000 et une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.
- 10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, susceptible d'être obtenu par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction réactive terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.
- 15 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane.
- 20 17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide ; ceux comportant une fonction ester ; ceux comportant une fonction isocyanate.
- 25 30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires.
- 35 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane répondant à la formule générale (III) :
- 40

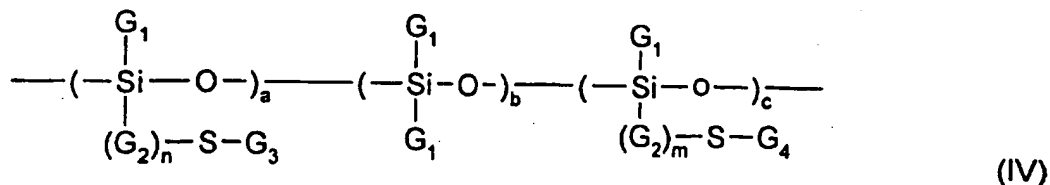


- 45 dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH<sub>2</sub>, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R', indépendamment, désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3.

20. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, comprenant une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.
22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le monomère organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés.
23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que le monomères organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs mélanges.
24. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.
25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélanges de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.
26. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 26, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (IV) suivant :

5



dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ ,  
10 identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  
 $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un  
reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère  
15 hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un  
nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris  
entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un  
des paramètres a et c soit différent de 0.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le motif de  
20 formule (IV) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au  
25 moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au  
30 moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle ( $C_1$ - $C_{10}$ ).

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que le  
motif de formule (IV) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- 35 - les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au  
40 moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'isobuyle ou de méthyle.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 29, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

31. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite base lavante comprend un ou plusieurs tensioactifs choisis parmi des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques, cationiques et leurs mélanges.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques et leurs mélanges.

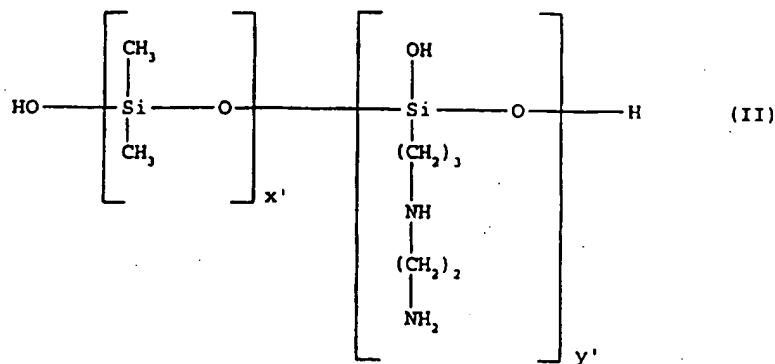
33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que ledit cyclopolymère est choisi parmi les copolymères du chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide.

34. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que lesdits dérivés d'éther de cellulose quaternaires sont choisis parmi les hydroxyéthylcelluloses ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

35. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que lesdits polysaccharides cationiques sont choisis parmi les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la silicone aminée est choisie parmi :

(a) les polysiloxanes dénommés dans le dictionnaire CTFA "amodiméthicone" et répondant à la formule :



dans laquelle  $x'$  et  $y'$  sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire, généralement tels que ledit poids moléculaire en nombre est compris entre 5 000 et 500 000 ;

(b) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



5

dans laquelle :

G est un atome d'hydrogène, ou un groupement phényle, OH, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, par exemple méthyle,

10 a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3, en particulier 0,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et

15

notamment de 1 à 10 ;  
R' est un radical monovalent de formule -C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>L dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

20 -NR''-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N'(R'')<sub>2</sub>

-N(R'')<sub>2</sub>

-N<sup>⊕</sup>(R'')<sub>3</sub> A<sup>-</sup>

-N<sup>⊕</sup>(R'')<sub>3</sub> A<sup>-</sup>

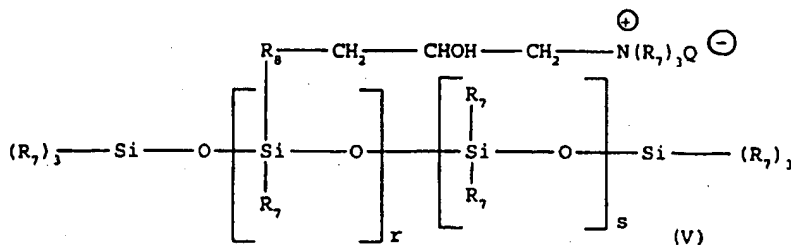
-N<sup>⊕</sup>(R'')<sub>3</sub> A<sup>-</sup>

25 -N(R'')-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>⊕</sup>R'' H<sub>2</sub> A<sup>-</sup>,

dans lesquels R'' peut désigner hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A<sup>-</sup> représente un ion halogénure tel que par exemple

30

(c) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



35

dans laquelle :

R<sub>7</sub> représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, par exemple méthyle ;

40

$R_8$  représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en  $C_1-C_{18}$  ou un radical alkylèneoxy divalent en  $C_1-C_{18}$ , par exemple en  $C_1-C_8$  ;  
 $Q^-$  est un ion halogénure, notamment chlorure ;

$r$  représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

5 s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

10 37. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite base lavante est présente à une teneur pondérale comprise entre 4 % et 50 % par rapport au poids total de la composition.

15 38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 10 % et 35 %.

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 12 % à 25 %.

20 40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique est présent à une teneur pondérale comprise entre 0,001 % et 10 % par rapport au poids total de la composition.

25 41. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 0,005 % et 5 %.

42. Composition selon la revendication 41, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 0,01 % et 3 %.

30 43. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polymère siliconé greffé est présent à une teneur pondérale comprise entre 0,01 % et 20 % par rapport au poids total de la composition.

35 44. Composition selon la revendication 43, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 0,1 % et 15 %.

40 45. Composition selon la revendication 44, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 0,5 % et 10%.

45 46. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite silicone aminée est présente à une teneur pondérale comprise entre 0,05 et 10% par rapport au poids total de la composition.

47. Composition selon la revendication 46, caractérisée par le fait que ladite teneur est comprise entre 0,1 et 5 % par rapport au poids total de la composition.

48. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elles présentent un pH compris entre 3 et 10.
- 5 49. Utilisation d'une composition telle définie à l'une quelconque des revendications précédentes pour le nettoyage et/ou le coiffage et/ou le conditionnement des cheveux.
- 10 50. Utilisation d'une silicone aminée pour améliorer l'effet coiffant d'une composition capillaire détergente contenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère siliconé greffé.
- 15 51. Procédé de lavage et de conditionnement des fibres kératiniques telles que les cheveux consistant à appliquer sur lesdites fibres mouillées une quantité efficace d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 48, puis à effectuer un rinçage à l'eau après un éventuel temps de pause.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/06 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 05800 A (PROCTER & GAMBLE) 2 March 1995 see claims 1,7-9 see page 8, line 3 - page 11, line 32 see page 20, line 12 - page 21, line 25 see page 28, line 36 - page 35, line 6 see page 37, line 16 - page 41, line 11 ---	1-15, 31-51
X	EP 0 412 704 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claims 1-6 see page 5, line 20 - page 6, line 37 see page 7, line 1-14 see page 9, line 21 - page 13, line 48 see page 14, line 8-9 see example 4 --- -/--	1-15,31, 36-51

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 1997

Date of mailing of the international search report

26.09.97

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/FR 97/01007

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 412 707 A (PROCTER &amp; GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claims 1-10 see page 5, line 4 - page 6, line 53 see page 9, line 1 - page 13, line 36 see page 13, line 51-52 see example 4 -----</p>	<p>1-15,31, 36-51</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/FR 97/01007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9505800 A	02-03-95	AU 7602294 A	21-03-95
		BR 9407633 A	28-01-97
		CA 2168876 A	02-03-95
		CN 1133557 A	16-10-96
		EP 0714285 A	05-06-96
		JP 9501934 T	25-02-97
		US 5567428 A	22-10-96
-----			
EP 412704 A	13-02-91	AU 624014 B	28-05-92
		AU 6015890 A	07-02-91
		CA 2022467 A,C	08-02-91
		CN 1049784 A	13-03-91
		JP 3128311 A	31-05-91
		TR 25185 A	01-11-92
		US 5618524 A	08-04-97
		US 5658557 A	19-08-97
-----			
EP 412707 A	13-02-91	AU 646397 B	24-02-94
		AU 6015690 A	07-02-91
		CA 2022466 A,C	08-02-91
		CN 1049786 A	13-03-91
		DE 69006556 D	24-03-94
		DE 69006556 T	09-06-94
		ES 2062384 T	16-12-94
		FI 98195 B	31-01-97
		IE 64193 B	12-07-95
		JP 3128312 A	31-05-91
		NZ 234793 A	26-01-94
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. : Internationale No

PCT/FR 97/01007

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 A61K7/06 A61K7/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 95 05800 A (PROCTER & GAMBLE) 2 mars 1995 voir revendications 1,7-9 voir page 8, ligne 3 - page 11, ligne 32 voir page 20, ligne 12 - page 21, ligne 25 voir page 28, ligne 36 - page 35, ligne 6 voir page 37, ligne 16 - page 41, ligne 11 ---	1-15, 31-51
X	EP 0 412 704 A (PROCTER & GAMBLE) 13 février 1991 cité dans la demande voir revendications 1-6 voir page 5, ligne 20 - page 6, ligne 37 voir page 7, ligne 1-14 voir page 9, ligne 21 - page 13, ligne 48 voir page 14, ligne 8-9 voir exemple 4 ---	1-15,31, 36-51

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 septembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26.09.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 97/01007

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 0 412 707 A (PROCTER &amp; GAMBLE) 13 février 1991 cité dans la demande voir revendications 1-10 voir page 5, ligne 4 - page 6, ligne 53 voir page 9, ligne 1 - page 13, ligne 36 voir page 13, ligne 51-52 voir exemple 4</p> <p>-----</p>	<p>1-15,31, 36-51</p>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No  
PCT/FR 97/01007

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9505800 A	02-03-95	AU 7602294 A	21-03-95
		BR 9407633 A	28-01-97
		CA 2168876 A	02-03-95
		CN 1133557 A	16-10-96
		EP 0714285 A	05-06-96
		JP 9501934 T	25-02-97
		US 5567428 A	22-10-96
-----			
EP 412704 A	13-02-91	AU 624014 B	28-05-92
		AU 6015890 A	07-02-91
		CA 2022467 A,C	08-02-91
		CN 1049784 A	13-03-91
		JP 3128311 A	31-05-91
		TR 25185 A	01-11-92
		US 5618524 A	08-04-97
		US 5658557 A	19-08-97
-----			
EP 412707 A	13-02-91	AU 646397 B	24-02-94
		AU 6015690 A	07-02-91
		CA 2022466 A,C	08-02-91
		CN 1049786 A	13-03-91
		DE 69006556 D	24-03-94
		DE 69006556 T	09-06-94
		ES 2062384 T	16-12-94
		FI 98195 B	31-01-97
		IE 64193 B	12-07-95
		JP 3128312 A	31-05-91
		NZ 234793 A	26-01-94
-----			